

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
18 décembre 2003 (18.12.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/104374 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C11D 3/37, C08G 83/00

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR03/01704

(22) Date de dépôt international : 6 juin 2003 (06.06.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité : 02/07139 11 juin 2002 (11.06.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 26 quai Alphonse Le Gallo, F-92512 Boulogne-Billancourt Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : SASSI, Jean-François [FR/FR]; Le Bourg, F-42800 SAINT-ROMAIN en JUAREZ (FR). HARRISON, Ian [GB/FR]; 69, avenue de Berteaux, F-78300 POISSY (FR). TOURAUD, Franck [FR/FR]; Hameau de Normandie, 23 rue de la Vallée, F-27200 VERNON (FR).

(74) Mandataires : FABRE, Madeleine-France etc.; RHO-DIA SERVICES, Direction de la Propriété Indust., 40, rue de la Haie-Coq, F-93306 Aubervilliers Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont requises

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: COMPOSITION FOR TREATING TEXTILE FIBER ARTICLES COMPRISING A DENDRITIC POLYMER

(54) Titre : COMPOSITION POUR LE TRAITEMENT DES ARTICLES EN FIBRES TEXTILES COMPRENANT UN POLYMER DENDRITIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a composition for treating textile fiber articles designed to be used for washing and/or rinsing, drying in a clothes drier or for ironing textile fiber articles comprising a dendritic polymer (in particular a hyperbranched polyamide). The invention also concerns the use, in a composition for treating textile fiber articles designed to be used for washing and/or rinsing, drying in a clothes drier or for ironing textile fiber articles, of a dendritic polymer (in particular a hyperbranched polyamide) as anti-wrinkling or ease-of-ironing agent.

(57) Abrégé : Composition de traitement des articles en fibres textiles destinée à être mise en oeuvre pour le lavage et/ou rinçage, séchage dans un sèche-linge ou repassage d'articles en fibres textiles comprenant un polymère dendritique (un polyamide hyperbranched notamment). Utilisation, dans une composition de traitement des articles en fibres textiles destinée à être mise en oeuvre pour le lavage et/ou rinçage, séchage dans un sèche-linge ou repassage d'articles en fibres textiles, d'un polymère dendritique (polyamide hyperbranched notamment) comme agent antifroissement (" anti-wrinkling ") ou d'aide au repassage (" ease-of-ironing ").

WO 03/104374 A1

COMPOSITION POUR LE TRAITEMENT DES ARTICLES EN FIBRES TEXTILES COMPRENANT UN POLYMERÉ DENDRITIQUE

La présente invention a pour objet une composition de traitement des 5 articles en fibres textiles destinée à être mise en œuvre pour le lavage et/ou rinçage, séchage dans un sèche-linge ou repassage d'articles en fibres textiles comprenant un polymère dendritique (un polyamide hyperbranché notamment). L'invention a également pour objet l'utilisation, dans une 10 composition de traitement des articles en fibres textiles destinée à être mise en œuvre pour le lavage et/ou rinçage, séchage dans un sèche-linge ou repassage d'articles en fibres textiles, d'un polymère dendritique (polyamide hyperbranché notamment) comme agent antifroissage (« anti-wrinkling ») ou d'aide au repassage (« ease-of-ironing »).

Le nettoyage du linge en machine lave-linge, qui comporte une opération 15 d'essorage, conduit à un linge froissé ; le froissage s'accentue au cours du séchage, notamment par la formation de liaisons hydrogènes inter-fibres. Une opération de repassage est donc nécessaire pour obtenir un aspect présentable du linge.

Il a été proposé de mettre en œuvre, dans les compositions détergentes 20 pour le lavage des articles en fibres textiles, des polymères hyperbranchés de type DAB(PA)_n de DSM présentant un « cœur » diaminobutane et des ramifications oméga-aminopropyles sur l'azote, pour éviter le transfert des couleurs (US-A-5,872,093 et EP-A-875521).

La Demanderesse a trouvé que l'utilisation de certains polymères dendritiques 25 hydrosolubles ou hydrodispersables, dans des compositions pour le lavage et/ou le rinçage, séchage en sèche-linge ou repassage du linge, permettait d'apporter à ce dernier des propriétés d'antifroissage (« anti-wrinkling ») ou de facilité de repassage (« ease-of-ironing »).

Les polymères dendritiques (dendrimères et polymères hyperbranchés) 30 sont des structures polymères présentant des branchements nombreux.

Un premier objet de l'invention consiste en une composition de traitement des articles en fibres textiles destinée à être mise en œuvre pour le lavage et/ou rinçage, séchage dans un sèche-linge ou repassage d'articles en fibres textiles, comprenant au moins un polymère dendritique ou hyperbranché 35 hydrosoluble ou hydrodispersable (P) susceptible d'être obtenu par :

(1) polycondensation d'au moins un monomère plurifonctionnel de formule (I), comprenant au moins trois fonctions réactives de polycondensation,

A-R-(B)_f

(I)

formule dans laquelle

. f est un nombre entier supérieur ou égal à 2, de préférence va de 2 à 10, tout particulièrement est égal à 2

5 . le symbole A représente une fonction réactive ou un groupe porteur d'une fonction réactive choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato, ou leurs précurseurs

. le symbole B représente une fonction réactive ou un groupe porteur d'une fonction réactive choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, 10 oxiranyle, halogéno, isocyanato ou leurs précurseurs, antagoniste de A

15 . le symbole R représente un reste hydrocarboné polyvalent aliphatique linéaire ou ramifié, cycloaliphatique ou aromatique contenant de 1 à 50, de préférence de 3 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore, ledit reste portant éventuellement des fonctions ou des groupes fonctionnels 20 non susceptibles de réagir avec les fonctions A et B.

2) et éventuellement fonctionnalisation hydrophile au moins partielle du polymère obtenu à l'étape de polycondensation.

20 Le symbole B représente une fonction réactive antagoniste de la fonction réactive A ; cela signifie que la fonction B est susceptible de réagir avec la fonction A par condensation.

Ainsi, les fonctions antagonistes

25 . d'une fonction amino, sont notamment les fonctions carboxy (formation d'un amide), isocyanato (formation d'une urée), oxiranyle (formation d'une amine secondaire ou tertiaire β -hydroxylée)

. d'une fonction carboxy, sont notamment les fonctions amino (formation d'un amide), hydroxy (formation d'un ester), isocyanato (formation d'un amide),

. d'une fonction hydroxy, sont notamment les fonctions carboxy (formation d'un ester), oxiranyle (formation d'un éther), isocyanato (formation d'un amide),

30 . d'une fonction oxiranyle, sont notamment les fonctions hydroxy (formation d'un éther), carboxy (formation d'un ester), amino (formation d'une amine secondaire ou tertiaire β -hydroxylée),

. d'une fonction isocyanato, sont notamment les fonctions amino, hydroxy, carboxy,

35 . d'une fonction halogéno, sont notamment les fonctions hydroxy.

Parmi les précurseurs de fonction amino, on peut citer notamment les sels d'amine, comme les chlorhydrates.

Parmi les précurseurs de fonction carboxy, on peut citer notamment les esters, de préférence en C1-C4, tout particulièrement en C1-C2, les halogénures d'acide, anhydrides, amides.

Parmi les précurseurs de fonction hydroxy, on peut citer notamment les époxy.

5 Selon une variante de réalisation ladite opération de polycondensation est réalisée en outre en présence

- d'au moins un monomère bifonctionnel sous forme linéaire de formule (II) sous forme cyclique correspondante, comprenant deux fonctions réactives de polycondensation/polymérisation

10 $A'-R'-B'$ (II)

formule dans laquelle

. le symbole A', identique à ou différent de A, représente une fonction réactive choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato, ou leurs précurseurs, antagoniste de B et B'

. le symbole B', identique à ou différent de B, représente une fonction réactive choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato, ou leurs précurseurs, antagoniste de A et A'

20 . le symbole R', identique à ou différent de R, représente un reste hydrocarboné polyvalent aliphatique linéaire ou ramifié, cycloaliphatique ou aromatique contenant de 1 à 50, de préférence de 3 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore, ledit reste portant éventuellement des fonctions ou des groupes fonctionnels non susceptibles de réagir avec les fonctions A, A', B et B'

25 * la fonction réactive A', étant susceptible de réagir avec la fonction B et/ou la fonction B' par condensation ;

* la fonction réactive B', étant susceptible de réagir avec la fonction A et/ou la fonction A' par condensation ;

30 • et/ou d'au moins un monomère « cœur » de formule (III), comprenant au moins une fonction susceptible de réagir par condensation avec le monomère de formule (I) et/ou le monomère de formule (II)

• $R^1-(B'')_n$ (III)

formule dans laquelle

35 . n est un nombre entier supérieur ou égal à 1, de préférence va de 1 à 100, tout particulièrement de 1 à 20

. le symbole B"•représente une fonction réactive, identique ou différente de B ou B', choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato, ou leurs précurseurs, antagoniste de A et A'

. le symbole R¹ représente un reste hydrocarboné polyvalent aliphatique linéaire ou ramifié, cycloaliphatique ou aromatique contenant de 1 à 50, de préférence de 3 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore, ou un reste organosiloxane ou polyorganosiloxane, ledit reste R¹ portant éventuellement des fonctions ou des groupes fonctionnels non susceptibles de réagir avec les fonctions A, A', B, B' et B"

5 * la fonction réactive B", étant susceptible de réagir avec la fonction A et/ou la fonction A' par condensation ;

10 • et/ou au moins monomère monofonctionnel « limiteur de chaîne » de formule (IV)



15 formule dans laquelle

. le symbole A" représente une fonction réactive, identique à ou différente de A ou A', choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato, ou leurs précurseurs, antagoniste de B, B' et B"

20 . le symbole R² représente un reste hydrocarboné polyvalent aliphatique linéaire ou ramifié, cycloaliphatique ou aromatique contenant de 1 à 50, de préférence de 3 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore, ou un reste organosiloxane ou polyorganosiloxane, ledit reste R² portant éventuellement des fonctions ou des groupes fonctionnels non susceptibles de réagir avec les fonctions A, A', A", B, B' et B"

25 * la fonction réactive A", étant susceptible de réagir avec la fonction B et/ou la fonction B' et/ou la fonction B" par condensation ;

30 • au moins une des fonctions réactives d'au moins un des monomères de formule (II), (III) ou (IV) étant susceptible de réagir avec une fonction antagoniste du monomère plurifonctionnel de formule (I).

35 D'une manière préférentielle, les fonctions A, A', A" et B, B', B" sont choisies parmi les fonctions réactives ou un groupe porteur de fonctions réactives choisies parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle ou leurs précurseurs. Encore plus préférentiellement lesdites fonctions sont choisies parmi les fonctions réactives ou un groupe porteur de fonctions réactives amino et carboxy, ou leurs précurseurs.

Pour une bonne réalisation de l'invention,

- le rapport molaire du monomère de formule (I) au monomère de formule (II) est supérieur à 0,05, de préférence va de 0,125 à 2;

5 - le rapport molaire du monomère de formule (III) au monomère de formule (I) est inférieur ou égal à 1, de préférence inférieur ou égal à 1/2, et encore plus préférentiellement va de 0 à 1/3 ; ledit rapport va tout particulièrement de 0 à 1/5.

- le rapport molaire du monomère de formule (IV) au monomère de formule (I) est inférieur ou égal à 10, de préférence inférieur ou égal à 5 ; ledit rapport va tout particulièrement de 0 à 2, lorsque f est égal à 2.

10 L'entité élémentaire considérée pour définir les différents rapports molaires est la molécule.

Il va de soi que l'expression « réaction de condensation » inclut également la notion de réaction d'addition lorsqu'une ou plusieurs fonctions antagonistes d'au moins un des monomères mis en œuvre est incluse dans un 15 cycle (lactames, lactones, époxydes par exemple).

A titre d'exemple de monomère (I), on peut citer :

- l'acide 5-amino-isophthalique,
- l'acide 6-amino-undécanedioïque,
- le diacide 3-aminopimélique,
- 20 - l'acide aspartique,
- l'acide 3,5-diaminobenzoïque,
- l'acide 3,4-diaminobenzoïque,
- la lysine,
- l'acide α,α -bis(hydroxyméthyl)-propionique,

25 - l'acide α,α -bis(hydroxyméthyl)-butyrique,

- l'acide α,α,α -tris(hydroxyméthyl)-acétique,
- l'acide α,α -bis(hydroxyméthyl)-valérique,
- l'acide α,α -bis(hydroxy)-propionique,
- l'acide 3,5-dihydroxybenzoïque,

30 - ou leurs mélanges.

A titre d'exemple de monomère bifonctionnel de formule (II), on peut citer :

35 - l' ϵ -caprolactame,

- l'acide aminocaproïque,
- l'acide para ou métaaminobenzoïque,
- l'acide amino-11-undécanoïque,
- le lauryllactame,
- l'acide amino-12-dodécanoïque,

- l'acide hydroxyacétique (acide glycolique),
- l'acide hydroxyvalérique,
- l'acide hydroxypropionique,
- l'acide hydroxypivalique,

5 - le glycolide,

- la δ -valérolactone,
- la β -propiolactone,
- l' ϵ -caprolactone,
- le lactide,

10 - l'acide lactique,

- ou leurs mélanges.

Plus préférentiellement, les monomères bifonctionnels de formule (II) sont les monomères utilisés pour la fabrication de polyamides thermoplastiques linéaires. Ainsi, on peut citer les composés ω -aminoalcanoïques comportant 15 une chaîne hydrocarbonée ayant de 4 à 12 atomes de carbone, ou les lactames dérivés de ces acides aminés comme l' ϵ -caprolactame. Le monomère bifonctionnel préféré pour la mise en œuvre de l'invention est l' ϵ -caprolactame.

Selon une modalité avantageuse de l'invention, au moins une partie des 20 monomères bifonctionnels (II) se trouvent sous forme de prépolymère.

A titre d'exemples, les monomères (III), on peut citer :

- les monoamines aromatiques ou aliphatiques, comme la dodécyamine, l'octadécyamine, la benzylamine ...
- les monoacides aromatiques ou aliphatiques contenant de 1 à 32 atomes de 25 carbone, comme l'acide benzoïque, l'acide acétique, l'acide propionique, les acides gras saturés ou non (acide dodécanoïque, oléïque, palmitique, stéarique ...)
- les alcools ou époxydes monofonctionnels, comme l'oxyde d'éthylène, l'épichlorhydrine ...
- les isocyanates comme le phénylisocyanate ...
- les diamines biprimaires, de préférence aliphatiques saturées linéaires ou ramifiées ayant de 6 à 36 atomes de carbone telles que, par exemple, l'hexaméthylénediamine, la triméthylhexaméthylénediamine, la tétraméthylénediamine, la n-xylénediamine
- 35 - des diacides carboxyliques aliphatiques saturés ayant de 6 à 36 atomes de carbone tels que, par exemple, l'acide adipique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide ou l'anhydride maléique

- les alcools ou époxydes difonctionnels, comme l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le pentanediol, les glycidyléthers d'alcools monofonctionnels contenant de 1 à 24 atomes de carbone

- les diisocyanates, comme les toluène diisocyanates, l'hexaméthylène

5 diisocyanate, le phényl diisocyanate, l'isophorone diisocyanate

- des triamines, triacides ou polyacides aromatiques ou aliphatiques, triols ou polyols comme la N,N,N-tris(amino-2 éthyl) amine, la mélamine ..., l'acide citrique, l'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique ..., la 2,2,6,6-tetra-(β -carboxyéthyl)cyclohexanone, le triméthylolpropane, le glycérol, le

10 pentaérythritol, les glycidyléthers d'alcools di-, tri- ou poly-fonctionnels

- des composés polymères tels que les polyoxyalkylènes polyaminés commercialisés sous la marque JEFFAMINE[®],

- les polyorganosiloxanes aminés, comme les polydiméthylsiloxane aminés.

Les monomères (III), "œur" préférés sont : l'hexaméthylènediamine, l'acide 15 adipique, la JEFFAMINE[®] T403 commercialisée par la société Huntsman, l'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique, la 2,2,6,6-tetra-(β -carboxyéthyl)cyclohexanone.

A titre d'exemples, les monomères (IV), on peut citer :

- les monoamines aromatiques ou aliphatiques, comme la dodécyamine, 20 l'octadécyamine, la benzylamine ...

- les monoacides aromatiques ou aliphatiques contenant de 1 à 32 atomes de carbone, comme l'acide benzoïque, l'acide acétique, l'acide propionique, les acides gras saturés ou non (acide dodécanoïque, oléïque, palmitique, stéarique ...)

25 - les alcools ou époxydes monofonctionnels, comme l'oxyde d'éthylène, l'épichlorhydrine ...

- les isocyanates comme le phénylisocyanate ...

30 - des composés polymères tels que les polyoxyalkylènes monoaminés commercialisés sous la marque JEFFAMINE M[®], comme les JEFFAMINE M 1000[®] et JEFFAMINE M 2070[®]

- des chaînes silicones monoaminées, comme les polydiméthylsiloxane monoaminé.

35 Parmi les groupes fonctionnels pouvant être présents dans les monomères (I) à (IV), et non susceptibles de réagir avec les fonctions A, A', A'', B, B' et B'', on peut mentionner notamment des fonctions susceptibles d'apporter ou d'améliorer l'hydrophilie des polymères dendritiques mis en œuvre selon l'invention, pour améliorer l'affinité des polymères dendritiques avec les fibres textiles (de coton notamment), pour améliorer la compatibilité

desdits polymères avec les agents tensioactifs présents dans la composition de traitement (composition de lavage, rinçage, séchage, repassage) des articles en fibres textiles.

A titre d'exemple on peut mentionner les fonctions ammonium quaternaire,

5 nitrile, sulfonate, phosphonate, phosphate.

On peut citer notamment :

- l'acide 4-amino-benzène sulfonique et ses sels d'ammonium ou de métaux alcalin, de sodium notamment [monomère de formule (II)]

- l'acide 5-sulfo salicylique [monomère de formule (II)]

10 - l'acide D ou L 2-amino 5-phosphoro valérique [monomère de formule (II)]

- l'acide sulfobenzoïque et ses sels d'ammonium ou de métaux alcalins [monomère de formule (III) ou (IV)]

- le chlorure d'époxypropyltriméthylammonium [monomère de formule (III) ou (IV)]

15 Les polymères dendritiques (P) mis en œuvre selon l'invention, peuvent être assimilés à des structures arborescentes dotées d'un point focal formé par la fonction A et d'une périphérie garnie de terminaisons B.

Par ailleurs, quand ils sont présents, les monomères bifonctionnels (II) sont des éléments d'espacement dans la structure tridimensionnelle. Ils permettent 20 un contrôle de la densité de branchement.

Quand ils sont présents, les monomères (III) forment des noyaux. Les monomères monofonctionnels (IV) "limiteur de chaîne", sont eux, situés en périphérie des dendrimères.

25 La présence de monomères (III) et (IV) permet de contrôler le poids moléculaire.

D'une manière préférentielle, les polymères dendritiques (P) mis en œuvre selon l'invention, sont des polyamides hyperbranchés ; ils sont obtenus à partir d'au moins un monomère de formule (I) présentant comme fonctions réactives de polycondensation, des fonctions amino, et des fonctions antagonistes carboxy, ou d'une composition monomère contenant en outre au moins un monomère de formule (II) et/ou (III) et/ou (IV) présentant le ou les même(s) type(s) de fonction(s) réactive(s) de polycondensation, tout ou partie 30 du ou des monomères de formule (II) pouvant être remplacés par un lactame.

35 L'opération de polycondensation/polymérisation peut être réalisée d'une manière connue en phase fondu ou solvant, le monomère de formule (II), lorsqu'il est présent, pouvant jouer favorablement le rôle de solvant.

L'opération peut être favorablement réalisée en présence d'au moins un catalyseur de polycondensation et éventuellement d'au moins un composé

anti-oxydant. De tels catalyseurs et composés antioxydants sont connus de l'homme du métier. A titre d'exemple de catalyseurs, on peut citer les composés phosphorés tels que l'acide phosphorique, l'acide phosphoreux, l'acide hypophosphoreux, les acides phénylphosphoniques, tels que l'acide 2-5 (2'-pyridyl) éthylphosphonique, les phosphites tels que le tris(2,4-di-tert-butylphényl)phosphite. A titre d'exemple d'antioxydant, on peut citer les antioxydants à base phénolique bi-encombrés, tels que la N,N'-hexaméthylene bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamamide), le 5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl sulfure.

10 Des polyamides hyperbranchés présentant des fonctionnalités hydrophiles non réactives avec les fonctions A, A', A'', B, B' et B'', peuvent être obtenus par mise en œuvre d'un monomère de formule (III) et/ou (IV) présentant un ou plusieurs groupes polyoxyéthylène (monomère de la famille des polyoxyalkylènes aminés JEFFAMINES) et/ou un monomère de formule 15 (IV) présentant des fonctions ammonium quaternaire, nitrile, sulfonate, phosphonate, phosphate.

Un autre mode de réalisation consiste, après préparation d'un polyamide hyperbranché par polycondensation de monomères non fonctionnalisés, à modifier les fonctions terminales dudit polyamide hyperbranché par réaction 20 avec un composé présentant des fonctions ammonium quaternaire, nitrile, sulfonate, phosphonate, phosphate ou des groupes polyoxyéthylènes.

La masse molaire en poids desdits polymères dendritiques, polyamides hyperbranchés en particulier, peut aller de 1 000 à 1 000 000 g/mol, de préférence de 5 000 à 500 000 g/mol.

25 La masse molaire en poids peut être mesurée par chromatographie par exclusion de taille. La mesure est effectuée dans une phase éluante composée de 70% en volume d'eau Millipore 18 mégaohm et de 30% en volume de méthanol, contenant 0,1 M de NaNO₃; elle est ajustée à pH 10 (1/1000 NH₄OH 25%).

30 La masse molaire en poids est établie de manière connue par l'intermédiaire de valeurs de diffusion de la lumière.

La composition de traitement selon l'invention peut contenir de 0,001 à 10%, de préférence de 0,01 à 5% de son poids du polymère dendritique (P).

35 Un deuxième objet de l'invention consiste en l'utilisation, dans une composition de traitement des articles en fibres textiles destinée à être mise en œuvre pour le lavage et/ou rinçage, séchage dans un sèche-linge ou repassage d'articles en fibres textiles, d'au moins un polymère dendritique (P), comme agent permettant d'apporter aux articles des propriétés

d'antifroissage (« anti-wrinkling ») ou de facilité de repassage (« ease-of-ironing »).

Un troisième objet de l'invention consiste en un procédé pour améliorer les propriétés d'une composition destinée au lavage et/ou rinçage, séchage dans un sèche-linge ou repassage en milieu aqueux ou humide d'articles en fibres textiles, par addition à ladite composition d'au moins un polymère dendritique (P) en quantité efficace pour apporter auxdits articles des propriétés d'antifroissage (« anti-wrinkling ») ou de facilité de repassage (« ease-of-ironing »).

La forme de la composition et les conditions d'usage (ou de traitement) peuvent être multiples.

Ladite composition peut se présenter

* sous forme d'un solide (poudre, granulés, tablettes ...) ou d'une solution ou dispersion aqueuse concentrée, mis en contact avec les articles à traiter, après dilution dans l'eau ;

* sous forme d'une solution ou dispersion aqueuse à déposer directement sur les articles secs à traiter sans dilution ;

* sous forme d'un support solide insoluble comprenant ledit polymère dendritique mis en contact directement avec les articles à traiter à l'état humide.

Ainsi la composition selon l'invention peut être :

- une formulation détergente solide ou liquide susceptible de former directement par dilution un bain lessiviel ;
- une formulation rinçante liquide susceptible de former directement par dilution un bain de rinçage ;
- un matériau solide, textile notamment, comprenant ledit polymère dendritique, destiné à être mis en contact avec les articles humides dans un sèche-linge (ledit matériau solide est appelé ci-après "additif de séchage") ;
- une formulation aqueuse de repassage.

La composition selon l'invention est particulièrement bien adaptée au traitement du linge, notamment à base coton, en particulier contenant au moins 35% de coton.

Le pH d'utilisation de la composition selon l'invention peut aller d'environ 2 à environ 12, selon l'usage recherché.

Lorsqu'il s'agit

- d'une formulation détergente, le pH du bain lessiviel est généralement de l'ordre 7 à 11, préférentiellement de 8 à 10,5 ;

- d'une formulation rinçante, le pH du bain de rinçage est généralement de l'ordre 2 à 8 ;
- d'un additif de séchage, le pH à considérer est celui de l'eau résiduelle, qui peut être de l'ordre 2 à 9 ;

5 - d'une formulation aqueuse de repassage, le pH de ladite formulation est généralement de l'ordre 5 à 9.

La quantité de polymère dendritique (P) présente dans la composition pour apporter des propriétés d'antifroissage (« anti-wrinkling ») ou de facilité de repassage (« ease-of-ironing ») selon l'invention peut aller de 0,001 à 10% en sec du poids de ladite composition, et ce en fonction de l'application recherchée.

10 Ainsi, ledit polymère dendritique (P) peut être mis en œuvre comme suit :

% de (P)	Dans une composition Utilisée comme
0,001 – 5 de préférence 0,1 – 2 tout particulièrement 0,1 - 1	Formulation détergente
0,001 – 5 de préférence 0,01 – 2 tout particulièrement 0,01 - 1	Formulation de rinçage et/ou adoucissement
0,001 – 10 de préférence 0,01 – 5	Additif de séchage
0,001 – 5	Formulation de repassage

D'autres constituants peuvent être présents, à côté du polymère dendritique (P) dans la composition selon l'invention. Ladite composition peut contenir au moins un agent tensioactif et/ou un additif de détergence et/ou de rinçage des articles en fibres textiles et/ou un support solide (textile notamment) dudit polymère dendritique (P).

15 La nature de ces constituants est fonction de l'usage recherché de ladite composition.

20 Ainsi, lorsqu'il s'agit d'une formulation détergente, pour le lavage du linge, celle-ci comprend généralement :

- au moins un agent tensioactif naturel et/ou synthétique,
- au moins un adjuvant de détergence ("builder")
- éventuellement un agent ou un système oxydant,

25 - et une série d'additifs spécifiques.

La formulation détergente peut comprendre des agents tensioactifs en une quantité correspondant à environ 3 à 40% en poids par rapport à la formulation détergente, agents tensioactifs tels que

Agents tensioactifs anioniques

5 . les alkylesters sulfonates de formule $R-CH(SO_3M)-COOR'$, où R représente un radical alkyle en C₈-20, de préférence en C₁₀-C₁₆, R' un radical alkyle en C₁-C₆, de préférence en C₁-C₃ et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine...). On peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont le radical R est en C₁₄-C₁₆ ;

10 . les alkylsulfates de formule $ROSO_3M$, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C₅-C₂₄, de préférence en C₁₀-C₁₈, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que

15 leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 30 motifs, de préférence de 0,5 à 10 motifs OE et/ou OP ;

. les alkylamides sulfatés de formule $RCONHR'OSO_3M$ où R représente un radical alkyle en C₂-C₂₂, de préférence en C₆-C₂₀, R' un radical alkyle en C₂-C₃, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition

20 que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP ;

. les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C₈-C₂₄, de préférence en C₁₄-C₂₀, les alkylbenzènesulfonates en C₉-C₂₀, les alkylsulfonates primaires ou secondaires en C₈-C₂₂, les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans GB-A-1 082 179, les sulfonates de paraffine, les N-acyl N-alkyltaurates, les alkylphosphates, les iséthionates, les alkylsuccinamates les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates ; le cation étant un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine...) ;

25

30

Agents tensioactifs non-ioniques

35 . les alkylphénols polyoxyalkylénés (polyoxyéthylénés, polyoxypropylénés, polyoxybutylénés) dont le substituant alkyle est en C₆-C₁₂ et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylénés ; à titre d'exemple, on peut citer les TRITON X-45, X-114, X-100 ou X-102 commercialisés par Rohm & Haas Cy. ;

. les glucosamide, glucamide, glycérolamide ;

. les alcools aliphatiques en C₈-C₂₂ polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylènes (oxyéthylène, oxypropylène) ; à titre d'exemple, on peut citer les TERGITOL 15-S-9, TERGITOL 24-L-6 NMW commercialisés par Union Carbide Corp., NEODOL 45-9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7,

5 NEODOL 45-4 commercialisés par Shell Chemical Cy., KYRO EOB commercialisé par The Procter & Gamble Cy. ;

. les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène, le composé résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, tels les PLURONIC commercialisés par BASF ;

10 . les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène, le composé résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine, tels les TETRONIC commercialisés par BASF ;

. les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl C₁₀-C₁₈ diméthylamines, les oxydes d'alkoxy C₈-C₂₂ éthyl dihydroxy éthylamines ;

15 . les alkylpolyglycosides décrits dans US-A-4 565 647 ;

. les amides d'acides gras en C₈-C₂₀ ;

. les acides gras éthoxylés ;

. les amides gras éthoxylés ;

. les amines éthoxylées.

20 **Agents tensioactifs amphotères et zwitterioniques**

. les alkyltriméthylbétaïnes, les alkylamidopropyldiméthylbétaïnes, les alkyltriméthylsulfobétaïnes, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines ;

25 . les alkylamphoacétates ou alkylamphodiacétates dont le groupe alkyle contient de 6 à 20 atomes de carbone.

Les adjuvants de détergence ("builders") améliorant les propriétés des agents tensioactifs, peuvent être mis en œuvre en quantités correspondant à environ 5-50%, de préférence à environ 5-30% en poids pour les formules détergentes liquides ou à environ 10-80%, de préférence 15-50% en poids pour les formules détergentes en poudres, adjuvants de détergence tels que :

Adjuvants de détergence inorganiques

. les polyphosphates (tripolyphosphates, pyrophosphates, orthophosphates, hexamétaphosphates) de métaux alcalins, d'ammonium ou d'alcanolamines

. les tetraborates ou les précurseurs de borates ;

35 . les silicates, en particulier ceux présentant un rapport SiO₂/Na₂O de l'ordre de 1,6/1 à 3,2/1 et les silicates lamellaires décrits dans US-A-4 664 839 ;

. les carbonates (bicarbonates, sesquicarbonates) alcalins ou alcalino-terreux ;

- . les cogranulés de silicates hydratés de métaux alcalins et de carbonates de métaux alcalins (sodium ou de potassium) riches en atomes de silicium sous forme Q2 ou Q3, décrits dans EP-A-488 868 ;
- . les aluminosilicates cristallins ou amorphes de métaux alcalins (sodium, potassium) ou d'ammonium, tels que les zéolithes A, P, X... ; la zéolithe A de taille de particules de l'ordre de 0,1-10 micromètres est préférée.

Adjuvants de détergence organiques

- . les polyphosphonates hydrosolubles (éthane 1-hydroxy-1, 1-diphosphonates, sels de méthylène diphosphonates...) ;
- 10 . les sels hydrosolubles de polymères ou de copolymères carboxyliques ou leurs sels hydrosolubles tels que :
 - les éthers polycarboxylates (acide oxydisuccinique et ses sels, tartrate monosuccinic acide et ses sels, tartrate disuccinic acide et ses sels) ;
 - les éthers hydroxypolycarboxylates ;
- 15 - l'acide citrique et ses sels, l'acide mellitique, l'acide succinique et leurs sels ;
- les sels d'acides polyacétiques (éthylènediaminetetraacétates, nitrilotriacétates, N-(2 hydroxyéthyl)-nitrilodiacétates) ;
- les acides alkyl C₅-C₂₀ succiniques et leurs sels(2-dodécénylsuccinates, 20 lauryl succinates) ;
- les esters polyacétals carboxyliques ;
- l'acide polyaspartique, l'acide polyglutamique et leurs sels ;
- les polyimides dérivés de la polycondensation de l'acide aspartique et/ou de l'acide glutamique ;
- 25 - les dérivés polycarboxyméthylés de l'acide glutamique ou d'autres acides aminés.

La formulation détergente peut comprendre en outre au moins un agent de blanchiment libérant de l'oxygène comprenant un percomposé, de préférence un persel.

30 Ledit agent de blanchiment peut être présent en une quantité correspondant à environ 1 à 30%, de préférence de 4 à 20% en poids par rapport à la formulation détergente.

35 Comme exemples de percomposés susceptibles d'être utilisés comme agents de blanchiment, il convient de citer notamment les perborates tels que le perborate de sodium monohydraté ou tétrahydraté ; les composés peroxygénés tels que le carbonate de sodium peroxyhydraté, le pyrophosphate peroxyhydraté, l'urée peroxyhydratée, le peroxyde de sodium, le persulfate de sodium.

Les agents de blanchiment préférés sont le perborate de sodium, mono- ou tétrahydraté et/ou le carbonate de sodium peroxyhydraté.

Lesdits agents sont généralement associés à un activateur de blanchiment générant in situ dans le milieu lessiviel, un peroxyacide carboxylique, en une quantité correspondant à environ 0,1 à 12%, de préférence de 0,5 à 8% en poids par rapport à la formulation détergente. Parmi ces activateurs, on peut mentionner, la tetraacétyléthylènediamine, la tetraacétylméthylènediamine, le tetraacétylglycolyle, le p-acétoxybenzène sulfonate de sodium, le pentaacétylglucose, l'octaacétyllactose.

Peuvent également être mentionnés des agents de blanchiment non oxygénés, agissant par photoactivation en présence d'oxygène, agents tels que les phtalocyanines d'aluminium et/ou de zinc sulfonées.

La formulation détergente peut comprendre en outre des agents anti-salissure ("soil release") autres, anti-redéposition, chélatants, dispersants, de fluorescence, suppresseurs de mousse, adoucissants, des enzymes et autres additifs divers.

Agents anti-salissures

Ils peuvent être mis en œuvre en quantités d'environ 0,01-10%, de préférence environ 0,1-5%, et plus préférentiellement de l'ordre de 0,2-3% en poids.

On peut citer plus particulièrement les agents tels que :

- . les dérivés cellulosiques tels que les hydroxyéthers de cellulose, la méthylcellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxypropyl méthylcellulose, l'hydroxybutyl méthylcellulose ;
- 25 . les polyvinylesters greffés sur des troncs polyalkylènes tels que les polyvinylacétates greffés sur des troncs polyoxyéthylènes (EP-A-219 048) ;
- . les alcools polyvinyliques ;
- . les copolymères polyesters à base de motifs éthylène térephthalate et/ou propylène térephthalate et polyoxyéthylène térephthalate, avec un rapport molaire (nombre de motifs) éthylène térephthalate et/ou propylène térephthalate / (nombre de motifs) polyoxyéthylène térephthalate de l'ordre de 1/10 à 10/1, de préférence de l'ordre de 1/1 à 9/1, les polyoxyéthylène térephthalates présentant des unités polyoxyéthylène ayant un poids moléculaire de l'ordre de 300 à 5 000, de préférence de l'ordre de 600 à 5 000 (US-A-3,959,230 ;
- 30 . US-A-3,893,929 ; US-A-4,116,896 ; US-A-4,702,857 ; US-A-4,770,666) ;
- . les oligomères polyesters sulfonés obtenus par sulfonation d'un oligomère dérivé de l'alcool allylique éthoxylé, du diméthyltérephthalate et du 1,2-propylènediol, présentant de 1 à 4 groupes sulfonés (US-A-4,968,451) ;

- . les copolymères polyesters à base de motifs propylène térephthalate et polyoxyéthylène térephthalate et terminés par des motifs éthyles, méthyles (US-A-4,711,730) ou des oligomères polyesters terminés par des groupes alkylpolyéthoxy (US-A-4,702,857) ou des groupes anioniques sulfopolyéthoxy (US-A-4,721,580), sulfoaroyles (US-A-4,877,896) ;
- 5 . les copolymères polyesters sulfonés dérivés d'acide, anhydride ou diester téréphthalique, isophthalique et sulfoisophthalique et d'un diol (FR-A-2 720 399).

Agents anti-redéposition,

10 Ils peuvent être mis en œuvre en quantités généralement d'environ 0,01-10% en poids pour une formulation détergente en poudre, d'environ 0,01-5% en poids pour une formulation détergente liquide.

On peut citer notamment les agents tels que :

- . les monoamines ou polyamines éthoxylées, les polymères d'amines éthoxylées (US-A-4,597,898 ; EP-A-11 984) ;
- 15 . la carboxyméthylcellulose ;
- . les oligomères polyesters sulfonés obtenus par condensation de l'acide isophthalique, du sulfosuccinate de diméthyle et de diéthylène glycol (FR-A-2 236 926) ;
- . les polyvinylpyrrolidones.

20 Agents chélatants

Les agents chélatants du fer et du magnésium, peuvent être présents en quantités de l'ordre de 0,1-10%, de préférence de l'ordre de 0,1-3% en poids.

On peut mentionner entre autres :

- . les aminocarboxylates tels que les éthylènediaminetetraacétates, hydroxyéthylénediaminetriacétates, nitrilotriacétates ;
- 25 . les aminophosphonates tels que les nitrilotris-(méthylénephosphonates) ;
- . les composés aromatiques polyfonctionnels tels que les dihydroxy-disulfobenzènes.

Agents dispersants polymériques,

30 Ils peuvent être présents en quantité de l'ordre de 0,1-7% en poids, pour contrôler la dureté en calcium et magnésium, agents tels que

- . les sels hydrosolubles d'acides polycarboxyliques de masse moléculaire de l'ordre de 2 000 à 100 000, obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'acides carboxyliques éthyléniquement insaturés tels que acide acrylique, acide ou anhydride maléique, acide fumarique, acide itaconique, acide aconitique, acide mésaconique, acide citraconique, acide méthylénemalonique, et tout particulièrement les polyacrylates de masse moléculaire de l'ordre de 2000 à 10 000 (US-A-3,308,067), les copolymères

d'acide arylique et d'anhydride maléique de masse moléculaire de l'ordre de 5 000 à 75 000 (EP-A-66 915)

. les polyéthylèneglycols de masse moléculaire de l'ordre de 1 000 à 50 000.

Agents de fluorescence (brighteners),

5 Ils peuvent être présents en quantité d'environ 0,05-1,2% en poids, agents tels que : les dérivés de stilbène, pyrazoline, coumarine, acide fumrique, acide cinnamique, azoles, méthinecyanines, thiophènes... ("The production and application of fluorescent brightening agents" - M. Zahradník, publié par John Wiley & Sons, New York -1982).

10 Agents suppresseurs de mousse,

Ils peuvent être présents en quantités pouvant aller jusqu'à 5% en poids, agents tels que :

. les acides gras monocarboxyliques en C₁₀-C₂₄ ou leurs sels alcalins, d'ammonium ou alcanolamines, les triglycérides d'acides gras ;

15 . les hydrocarbures saturés ou insaturés aliphatiques, alicycliques, aromatiques ou hétérocycliques, tels que les paraffines, les cires ;

. les N-alkylaminotriazines ;

. les monostéarylphosphates, les monostéarylalcoolphosphates ;

20 . les huiles ou résines polyorganosiloxanes éventuellement combinées avec des particules de silice.

Agents adoucissants

Ils peuvent être présents en quantités d'environ 0,5-10% en poids, agents tels que les argiles.

Enzymes

25 Elles peuvent être présentes en une quantité pouvant aller jusqu'à 5 mg en poids, de préférence de l'ordre de 0,05-3 mg d'enzyme active/g de formulation détergente, enzymes telles que :

. les protéases, amylases, lipases, cellulases, peroxydases (US-A-3,553,139 ; US-A-4,101,457 ; US-A-4,507,219 ; US-A-4,261,868).

30 Autres additifs

On peut citer entre autres :

- . des agents tampons,
- . des parfums,
- . des pigments.

35 La formulation détergente peut être mise en œuvre, notamment en lave-linge, à raison de 0,5 g/l à 20 g/l, de préférence de 2 g/l à 10 g/l pour réaliser des opérations de lavage à une température de l'ordre de 25 à 90°C.

Un deuxième mode de réalisation de l'invention, consiste en une formulation aqueuse liquide de rinçage du linge, mise en œuvre notamment en lave-linge. Celle-ci peut être mise en œuvre à raison de 0,2 à 10 g/l, de préférence de 2 à 10 g/l.

5 A côté dudit polymère dendritique (P), peuvent être présents d'autres constituants du type

- associations d'agents tensioactifs cationiques (diester de triéthanolamine quaternisé par du diméthylsulfate, N-méthylimidazoline tallow ester méthyl sulfate, chlorure de dialkyldiméthylammonium, chlorure d'alkylbenzyl-diméthylammonium, sulfate de méthyle et d'alkylimidazolinium, sulfate de méthyle et de méthyl-bis(alkylamidoéthyl)-2-hydroxyéthylammonium...) en quantité pouvant aller de 3 à 50%, de préférence de 4 à 30% de ladite formulation éventuellement associés à des tensioactifs non ioniques (alcools gras éthoxylés, alkylphénols éthoxylés ...) en quantité pouvant aller jusqu'à
- 10 15% ;
- des polyorganosiloxanes (0,1 à 10%),
- azurants optiques (0,1 à 0,2%),
- éventuellement agents anti-transfert de couleur (polyvinylpyrrolidone, polyvinyloxazolidone, polyméthacrylamide... 0,03 à 25%, de préférence 0,1 à
- 20 15%),
- colorants,
- parfums,
- solvants, notamment des alcools (méthanol, éthanol, propanol, isopropanol, éthylèneglycol, glycérine),
- 25 - limiteurs de mousse.

Un troisième mode de réalisation de l'invention, consiste en un additif de séchage du linge dans une machine séchante appropriée.

Ledit additif comprend un support solide flexible constitué par exemple par une bande de textile tissé ou non-tissé, une feuille de cellulose, imprégnée dudit polymère dendritique (P), ledit additif est introduit au séchage dans le linge humide à sécher à une température de l'ordre de 50 à 80°C pendant 10 à 60 minutes.

Ledit additif peut en outre comprendre des agents adoucissants cationiques (jusqu'à 99%) et des agents anti-transfert de couleurs (jusqu'à 80%) tels que ceux mentionnés ci-dessus.

Un quatrième mode de réalisation de l'invention, consiste en une formulation de repassage, qui peut être pulvérisée directement sur le linge sec avant l'opération de repassage.

Ladite formulation peut en outre contenir des agents tensioactifs non-ioniques (de 0,5 à 5%) ou anioniques (de 0,5 à 5%), des parfums (0,1 à 3%), des dérivés cellulosiques (0,1 à 3%) comme l'amidon.

5 Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.

La masse molaire en poids est déterminée comme suit par chromatographie par exclusion de taille.

10 La mesure est effectuée dans une phase éluante composée de 70% en volume d'eau Millipore 18 megaohms et de 30% en volume de méthanol, contenant 0,1 M de NaNO_3 ; elle est ajustée à pH 10 (1/1000 NH_4OH 25%).

Les caractéristiques de l'appareil sont les suivantes :

- Colonnes chromatographiques : 1 colonne Shodex SB806HQ (30 cm, 5 μm) et une colonne ASAHI GFA30 (60 cm, 5 μm).

15 - Injecteur-pompe : Waters 515 pour le pompage de l'éluant et Wisp 717 de Waters pour l'injection.

- La chaîne chromatographique est équipée des détecteurs suivants :

* Réfractomètre RI Waters 410

* UV2000 TSP bi longueur d'onde = 320 nm (1DO)

20 * Détecteur à diffusion de lumière : MALLS Wyatt (Laser He 633 nm)

- Débit : 0,8 ml/minute

La solution injectée (200 μl) contient environ 0,2% en poids de polyamide hyperbranché.

25 La masse moléculaire en poids est établie directement sans calibration à l'aide des valeurs de diffusion de la lumière extrapolées à angle nul ; ces valeurs sont proportionnelles à $\text{C} \times \text{M}^x (\text{dn/dc})^2$.

. C correspondant à la concentration en polyamide hyperbranché

. M correspondant à la masse molaire en poids

. n correspondant à l'indice optique de la solution

30 . le rapport dn/dc est établi par le détecteur réfractométrique.

Exemple 1

Synthèse d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons acide carboxylique par copolycondensation en phase fondu de l'acide 5-aminoisophtalique (noté AIPA, molécule de branchement de type A-R'-B₂, avec A = NH₂ et B=CO₂H) et de l' ϵ -caprolactame (noté CL, espaceur de type A-R''-B). Le ratio stœchiométrique AIPA / CL est de 1/1.

La réaction est effectuée à pression atmosphérique dans réacteur en verre de 500 ml couramment utilisée en laboratoire pour la synthèse en phase fondue de polyesters ou de polyamides.

Les monomères sont chargés intégralement en début d'essai dans le 5 réacteur préchauffé à 120°C. On introduit successivement dans le réacteur 50,72 g d'acide 5-aminoisophtalique (0,28 mol), 31,6 g d' ϵ -caprolactame (0,28 mol) et 30 μ l d'une solution aqueuse à 50% (p/p) d'acide hypophosphoreux. Le réacteur est purgé par une succession de mise sous vide et de rétablissement de la pression atmosphérique à l'aide d'azote sec.

10 L'agitation est mise en marche à 40 t/min. La masse réactionnelle est chauffée progressivement de 120°C à 260°C en 70 min. La température est alors maintenue à 260°C en plateau. Après 10 minutes, le réacteur est mis sous vide jusqu'à arrêt de la distillation. 73,44 g de polymère et 6,69 g de distillat sont recueillis.

15 Le polyamide hyperbranché à terminaisons acide carboxylique obtenu est vitreux et translucide.

Les Mn et Mw obtenues par chromatographie d'exclusion stérique équipée d'une détection diffusion de lumière sont respectivement de 140 000 et 150 000 g/mol.

Exemple 2

20 **Synthèse d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons carboxylate d'ammonium par neutralisation par l'ammoniac du copolyamide hyperbranché à terminaisons acide carboxylique obtenu à l'exemple 1.**

Dans un erlenmeyer de 500 ml, on disperse 67 g du polyamide hyperbranché obtenu à l'exemple 1 (242 mmol COOH) dans 200 ml d'eau. On 25 ajoute ensuite goutte à goutte 20,6 g de solution aqueuse d'ammoniac à 20% en masse (242 mmol). Le mélange est mis sous agitation mécanique et maintenu dans ces conditions jusqu'à dissolution complète. L'ammoniac n'ayant pas réagi est ensuite évaporé au rotavapor. Le polyamide hyperbranché à terminaisons carboxylate d'ammonium est ensuite isolé par lyophilisation.

30 **Exemple 3**

Synthèse d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons acide carboxylique par copolycondensation en phase fondue de l'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (noté BTC, molécule cœur de type R-B₃, avec B = COOH), de l'acide 5-aminoisophtalique (noté AIPA, molécule de 35 brancement de type A-R'-B₂, avec A = NH₂) et de l' ϵ -caprolactame (noté CL, espaceur de type A-R''-B). La composition globale respective est de 1/25/25 en BTC/AIPA/CL.

La réaction est effectuée à pression atmosphérique dans une autoclave de 7,5 l utilisée couramment pour la synthèse en phase fondu de polyesters ou de polyamides.

Les monomères sont chargés intégralement en début d'essai dans le réacteur à température ambiante. On introduit successivement dans le réacteur 5 1131,5 g d' ϵ -caprolactame (10,0 mol), 1 811,5 g d'acide 5-aminoisophtalique (10,0 mol), 84,0 g d'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (0,4 mol) et 1,35 g d'une solution aqueuse à 50% (p/p) d'acide hypophosphoreux. Le réacteur est purgé par une succession de 4 séquences de mise sous vide et de rétablissement de 10 la pression atmosphérique à l'aide d'azote sec.

L'agitation est alors réglée à 50 t/min. La masse réactionnelle est chauffée progressivement de l'ambiante (20°C) à 240°C en 160 min. La température est alors maintenue à 240°C en plateau pendant environ 15 à 30 minutes supplémentaires.

15 En fin de cycle, l'agitation est arrêtée et le réacteur est placé sous surpression d'azote. Ensuite, on ouvre progressivement la vanne de fond et le polymère est coulé à 240°C dans un seau en inox.

Exemple 4

20 **Synthèse d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons carboxylate de sodium par neutralisation à la soude du copolyamide hyperbranché à terminaisons acide carboxylique synthétisé à l'exemple 3.**

Dans l'autoclave de 7,5 l, on introduit 7 l de soude 1N, puis 1 792,6 g de 25 polyamide hyperbranché de l'exemple 3. Le mélange est mis sous agitation mécanique et légèrement chauffé sous azote pour faciliter la dissolution du polyamide hyperbranché. La solution est ensuite filtrée, puis précipitée par introduction sur 28 l d'éthanol sous agitation par ultra turrax.

30 Le polymère est isolé par filtration puis séché en étuve. L'analyse élémentaire permet d'obtenir la teneur en sodium et donc la fonctionnalité du copolyamide hyperbranché; l'analyse donne une teneur de 7,0% en masse de sodium.

Les Mn et Mw obtenues par chromatographie d'exclusion stérique équipée d'une détection diffusion de lumière sont respectivement de 5 900 et 12 200 g/mol.

Exemple 5

Préparation d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons ammonium quaternaire et carboxylate de sodium par greffage de QUAB 151® sur le copolyamide hyperbranché à terminaisons carboxylate de sodium obtenu à l'exemple 4.

Dans un ballon en verre, on charge 40,0 g de copolyamide hyperbranché présentant une teneur en sodium de 7,0% (122,0 mmol COONa) obtenu à l'exemple 4, 4,0 ml d'eau et 6,57 g de chlorure d'époxypropyltriméthylammonium (QUAB 151®) à 70% (30,5 mmol). Le taux de conversion de COONa en ammonium quaternaire visé est ainsi de 25%.

Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à 70°C en 40 minutes, puis maintenu à cette température pendant 27 h. La solution est ensuite transférée dans une ampoule à décanter en rinçant le ballon à l'aide de 4 fois 35 ml d'eau. Le QUAB 151® n'ayant pas réagi est extrait par 2 fois 150 ml d'éther éthylique.

La phase aqueuse est ensuite évaporée dans un évaporateur rotatif et le copolyamide hyperbranché à terminaisons mixtes carboxylate de sodium et ammonium quaternaire est ainsi récupéré.

Exemple 6**Test d'évaluation d'antifroissement.****20 Formulation de lavage**

La formulation de lavage mise en œuvre pour réaliser le test d'évaluation d'antifroissement est la suivante :

Formulation de lavage (L)	
Constituants	% en poids
NaTPP	30
Silicate 2 SiO ₂ , Na ₂ O	5
Carbonate de sodium	5
Copolymère acrylate/maléate Sokalan CP5 (BASF)	6
Sulfate de sodium	8
CMC blanose 7MXF (HERCULES)	1
Perborate monohydraté	15
TAED granulé	5
Tensioactif anionique Laurylbénzène sulfate (Nansa)	10
Tensioactif non ionique Symperonic A3 (alcool éthoxylé 3 OE - ICI)	5
Tensioactif non ionique Symperonic A9 (alcool éthoxylé 9 OE ICI)	8
Parfums	1
Polymère à tester	1

Méthode d'évaluation

1. Préparation des tissus
2. Traitement des tissus : dans un Tergotomètre par lavage à l'aide de la formulation de lavage (L) contenant le polymère à tester, suivi d'un rinçage à l'eau
3. Froissage des tissus
4. Evaluation du froissage par méthode optique

1. On découpe des éprouvettes de coton désapprêté (fourni sous la référence 2436W par Phoenix Colio Ltd.) de dimensions 10X10 cm.

10 2. Les éprouvettes de coton sont d'abord repassées afin d'avoir toutes le même niveau de froissage avant lavage.

2. On réalise une opération de lavage dans un appareil de laboratoire Tergotomètre bien connu dans la profession des formulateurs de compositions détergentes. L'appareil simule les effets mécaniques et thermiques des machines à laver de type américain à pulsateur.

15 Les éprouvettes lavées à l'aide des formulations de lavage ci-dessus et rincées 3 fois à l'eau, dans les conditions suivantes :

- nombre d'éprouvettes par pot du Tergotomètre : 10
- volume d'eau : 1 litre

20 3. - eau de dureté française 30°TH obtenue par dilution appropriée d'eau minérale de marque Contrexéville®

- concentration en formulation de lavage (L) : 5 g/l
- température de lavage : 40°C
- durée du lavage : 20 min

25 4. - vitesse d'agitation du Tergotomètre : 100 tours/minute

- 3 rinçages à l'eau froide (environ 30°TH)
- durée de chaque rinçage : 5 minutes

30 5. 3. Les éprouvettes humides sont ensuite froissées à l'aide d'une presse cylindrique (5,5 cm de diamètre x 7 cm de longueur) ; la pression exercée est de de 20 g x cm⁻² pendant 90 secondes.

Elles sont ensuite mises à sécher horizontalement pendant une nuit.

Cette méthode de froissage permet d'obtenir un froissage reproduitible sur tous les tests.

35 6. 4. Après 24 heures de séchage, on réalise une photographie numérique en couleur d'une aire des éprouvettes sèches, qui est ensuite transformée en 256 niveaux de gris (échelle de gris de 0 à 255).

On compte le nombre de pixels correspondant à chaque niveau de gris.

Pour chaque histogramme obtenu, on mesure l'écart type σ de la distribution du niveau de gris.

Si le froissage est important, la distribution du niveau de gris est large.

5 σ_1 correspond à l'écart type obtenu avec une formulation de lavage (L') semblable à (L) mais exempte de polymère à tester.

σ_2 correspond à l'écart type obtenu avec la formulation de lavage (L) renfermant le polymère à tester.

σ_3 correspond à l'écart type obtenu sur des éprouvettes de départ repassées

10 (étape 1 de préparation des tissus), n'ayant pas subies les étapes 2 et 3 de traitement et de froissage des tissus.

La valeur de performance WR ("Wrinkle Recovery") est donnée par l'équation suivante

$$WR (\%) = [(\sigma_1 - \sigma_2) / \sigma_1] f \times 100$$

15 f étant un facteur de normalisation, égal à $1 / [(\sigma_1 - \sigma_3) / \sigma_1]$

Une valeur de :

- 0% correspond à bénéfice nul

- 100% correspond à une surface non-froissée (surface plate obtenue après repassage)

20

Les résultats du test de froissage sont les suivants :

Copolyamide hyperbranché de l'exemple	WR en %
2	34 %
4	29%
5	19%

Exemple 7

25 Formulation de rinçage :

Formulation de rinçage (R) Constituants	% en poids
Tensioactif cationique : Chlorure de ditallowdimethylammonium	15 %
Parfum	1 %
HCl pour obtenir un pH = 3	0,2 %
Copolyamide hyperbranché	0,1 à 5%
Eau	93,7 à 78,8

REVENDEICATIONS

5 1) Composition de traitement des articles en fibres textiles destinée à être mise en œuvre pour le lavage et/ou rinçage, séchage dans un sèche-linge ou repassage d'articles en fibres textiles, comprenant au moins un polymère dendritique ou hyperbranché hydrosoluble ou hydrodispersable (P) susceptible d'être obtenu par :

(a) polycondensation d'au moins un monomère plurifonctionnel de formule (I), comprenant au moins trois fonctions réactives de polycondensation,

A-R-(B)_f (I)

formule dans laquelle

. f est un nombre entier supérieur ou égal à 2, de préférence va de 2 à 10, tout particulièrement est égal à 2

. le symbole A représente une fonction réactive ou un groupe porteur d'une fonction réactive choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato, ou leurs précurseurs

. le symbole B représente une fonction réactive ou un groupe porteur d'une fonction réactive choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato ou leurs précurseurs, antagoniste de A

. le symbole R représente un reste hydrocarboné polyvalent aliphatique linéaire ou ramifié, cycloaliphatique ou aromatique contenant de 1 à 50, de préférence de 3 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore, ledit reste portant éventuellement des fonctions ou des groupes fonctionnels non susceptibles de réagir avec les fonctions A et B ;

(b) et éventuellement fonctionnalisation hydrophile au moins partielle du polymère obtenu à l'étape de polycondensation.

30 2) Composition selon la revendication 1) caractérisée en ce que ladite opération de polycondensation est réalisée en outre en présence

- d'au moins un monomère bifonctionnel sous forme linéaire de formule (II) sous forme cyclique correspondante, comprenant deux fonctions réactives de polycondensation/polymérisation

35 A'-R'-B' (II)
formule dans laquelle

. le symbole A', identique à ou différent de A, représente une fonction réactive choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato, ou leurs précurseurs, antagoniste de B et B'

5 . le symbole B', identique à ou différent de B, représente une fonction réactive choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato, ou leurs précurseurs, antagoniste de A et A'

10 . le symbole R', identique à ou différent de R, représente un reste hydrocarboné polyvalent aliphatique linéaire ou ramifié, cycloaliphatique ou aromatique contenant de 1 à 50, de préférence de 3 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore, ledit reste portant éventuellement des fonctions ou des groupes fonctionnels non susceptibles de réagir avec les fonctions A, A', B et B'.

15 * la fonction réactive A', étant susceptible de réagir avec la fonction B et/ou la fonction B' par condensation ;

* la fonction réactive B', étant susceptible de réagir avec la fonction A et/ou la fonction A' par condensation ;

20 • et/ou d'au moins un monomère « cœur » de formule (III), comprenant au moins une fonction susceptible de réagir par condensation avec le monomère de formule (I) et/ou le monomère de formule (II)

• $R^1-(B'')_n$ (III)

formule dans laquelle

. n est un nombre entier supérieur ou égal à 1, de préférence va de 1 à 100, tout particulièrement de 1 à 20

25 . le symbole B'' représente une fonction réactive, identique ou différente de B ou B', choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato, ou leurs précurseurs, antagoniste de A et A'

. le symbole R¹ représente un reste hydrocarboné polyvalent aliphatique linéaire ou ramifié, cycloaliphatique ou aromatique contenant de 1 à 50 , de préférence de 3 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore, ou un reste organosiloxane ou polyorganosiloxane, ledit reste R¹ portant éventuellement des fonctions ou des groupes fonctionnels non susceptibles de réagir avec les fonctions A, A', B, B' et B''

30

35 * la fonction réactive B'', étant susceptible de réagir avec la fonction A et/ou la fonction A' par condensation ;

• et/ou au moins monomère monofonctionnel « limiteur de chaîne » de formule (IV)

A"-R² (IV)

formule dans laquelle

. le symbole A" représente une fonction réactive, identique à ou différente de A ou A', choisie parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle, halogéno, isocyanato, ou leurs précurseurs, antagoniste de B, B' et B"

5 . le symbole R² représente un reste hydrocarboné polyvalent aliphatique linéaire ou ramifié, cycloaliphatique ou aromatique contenant de 1 à 50 , de préférence de 3 à 20 atomes de carbone, éventuellement interrompu par un ou plusieurs hétéroatomes d'oxygène, d'azote, de soufre ou de phosphore, 10 ou un reste organosiloxane ou polyorganosiloxane, ledit reste R² portant éventuellement des fonctions ou des groupes fonctionnels non susceptibles de réagir avec les fonctions A, A', A", B, B' et B"

* la fonction réactive A", étant susceptible de réagir avec la fonction B et/ou la fonction B' et/ou la fonction B" par condensation ;

15 • au moins une des fonctions réactives d'au moins un des monomères de formule (II), (III) ou (IV) étant susceptible de réagir avec une fonction antagoniste du monomère plurifonctionnel de formule (I) .

3) Composition selon la revendication 2), caractérisée en ce que

20 - le rapport molaire du monomère de formule (I) au monomère de formule (II) est supérieur à 0,05, de préférence va de 0,125 à 2 ;
- le rapport molaire du monomère de formule (III) au monomère de formule (I) est inférieur ou égal à 1, de préférence inférieur ou égal à 1/2, et encore plus préférentiellement va de 0 à 1/3 ; ledit rapport va tout particulièrement de 0 à 25 1/5.

- le rapport molaire du monomère de formule (IV) au monomère de formule (I) est inférieur ou égal à 10, de préférence inférieur ou égal à 5 ; ledit rapport va tout particulièrement de 0 à 2, lorsque f est égal à 2.

30 4) Composition selon l'une quelconque des revendications 1) à 3), caractérisée en ce que les groupes fonctionnels éventuellement présents dans les monomères (I) à (IV), et non susceptibles de réagir avec les fonctions A, A', A", B, B' et B" sont des fonctions ammonium quaternaire, nitrile, sulfonate, phosphonate, phosphate.

35 5) Composition selon l'une quelconque des revendications 1) à 4), caractérisée en ce que les fonctions A, A', A" et B, B', B" sont choisies parmi

les fonctions réactives ou un groupes porteurs de fonctions réactives choisies parmi les fonctions amino, carboxy, hydroxy, oxiranyle ou leurs précurseurs.

6) Composition selon la revendication 5), caractérisée en ce que lesdites fonctions sont choisies parmi les fonctions réactives ou un groupes porteurs de fonctions réactives amino et carboxy, ou leurs précurseurs.

7) Composition selon la revendication 6), caractérisée en ce que le polymère dendritique (P) mis en œuvre est un polyamide hyperbranché, obtenu à partir d'au moins un monomère de formule (I) présentant comme fonctions réactives de polycondensation, des fonctions amino, et des fonctions antagonistes carboxy, ou d'une composition monomère contenant en outre au moins un monomère de formule (II) et/ou (III) et/ou (IV) présentant le ou les même(s) type(s) de fonction(s) réactive(s) de polycondensation, tout ou partie 15 du ou des monomères de formule (II) pouvant être remplacé par un lactame.

8) Composition selon la revendication 6) ou 7), caractérisée en ce que le polyamide hyperbranché présente des fonctionnalités hydrophiles non-réactives avec les fonctions A, A', A'', B, B' et B'' et est susceptible d'être obtenu par mise en œuvre d'un monomère de formule (III) et/ou (IV) présentant un ou plusieurs groupes polyoxyéthylène et/ou un monomère de formule (IV) présentant des fonctions ammonium quaternaire, nitrile, sulfonate, phosphonate, phosphate.

9) Composition selon la revendication 6) ou 7), caractérisée en ce que le polyamide hyperbranché présente des fonctionnalités hydrophiles non-réactives avec les fonctions A, A', A'', B, B' et B'' et est susceptible d'être obtenu par polycondensation de monomères non fonctionnalisés, puis par 30 modification des fonctions terminales dudit polyamide hyperbranché par réaction avec un composé présentant des fonctions ammonium quaternaire, nitrile, sulfonate, phosphonate, phosphate ou des groupes polyoxyéthylène.

10) Composition selon l'une quelconque des revendications 1) à 9), caractérisée en ce que la masse molaire en poids desdits polymères dendritiques, polyamides hyperbranchés en particulier, va de 1 000 à 35 1 000 000 g/mol, de préférence de 5 000 à 500 000 g/mol.

11) Composition selon l'une quelconque des revendications 1) à 10), caractérisée en ce qu'elle contient de 0,001 à 10%, de préférence de 0,01 à 5% de son poids du polymère dendritique (P).

5 12) Utilisation, dans une composition de traitement des articles en fibres textiles destinée à être mise en œuvre pour le lavage et/ou rinçage, séchage dans un sèche-linge ou repassage d'articles en fibres textiles, d'au moins un polymère dendritique (P) dont la définition est donnée à l'une quelconque des revendications 1) à 10), comme agent permettant d'apporter auxdits articles des 10 propriétés d'antifroissement ou de facilité de repassage.

13) Utilisation selon la revendication 12), caractérisée en ce que ledit polymère dendritique (P) est mis en œuvre à raison de 0,001 à 10%, de préférence de 0,01 à 5% en poids de ladite composition.

15 14) Procédé pour améliorer les propriétés d'une composition destinée au lavage et/ou rinçage, séchage dans un sèche-linge ou repassage en milieu aqueux ou humide d'articles en fibres textiles, par addition à ladite composition d'au moins un polymère dendritique (P) dont la définition est donnée à l'une quelconque des revendications 1) à 10), en quantité efficace pour apporter auxdits articles des propriétés d'antifroissement ou de facilité de repassage.

20 25 15) Procédé selon la revendication 14), caractérisé en ce que ledit polymère dendritique (P) est mis en œuvre à raison de 0,001 à 10%, de préférence de 0,01 à 5% en poids de ladite composition.

16) Composition selon l'une quelconque des revendications 1) à 11), utilisation selon la revendication 12) ou 13), ou procédé selon la revendication 14) ou 15), caractérisé(e) en ce que ladite composition se présente :

30 * sous forme d'un solide ou d'une solution ou dispersion aqueuse concentrée, destiné(e) à être mis(e) en contact avec les articles à traiter, après dilution dans l'eau ;

* sous forme d'une solution ou dispersion aqueuse à déposer directement sur les articles secs à traiter sans dilution ;

35 * sous forme d'un support solide insoluble comprenant ledit polymère dendritique mis en contact directement avec les articles à traiter à l'état humide.

17) Composition, utilisation ou procédé selon la revendication 16), caractérisé(e) en ce que ladite composition est

- une formulation détergente solide ou liquide comprenant de 0,001 à 5%, de préférence de 0,1 à 2% en poids de polymère dendritique (P), susceptible de former directement par dilution un bain lessiviel ;

5 - une formulation rinçante liquide comprenant de 0,001 à 5%, de préférence de 0,01 à 2% en poids de polymère dendritique (P), susceptible de former directement par dilution un bain de rinçage ;

10 - un matériau solide, textile notamment, comprenant de 0,001 à 10%, de préférence de 0,01 à 5% en poids de polymère dendritique (P), destiné à être mis en contact avec les articles humides dans un sèche-linge ;

- une formulation aqueuse de repassage comprenant de 0,001 à 5% en poids de polymère dendritique (P).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 01704A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C11D3/37 C08G83/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C11D D06L D06M C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01 11956 A (RHODIANYL) 22 February 2001 (2001-02-22) page 4 -page 7; claims ---	1-17
A	FR 2 793 252 A (RHODIANYL) 10 November 2000 (2000-11-10) page 2 -page 9; claims 1-17 ---	1-17
A	EP 0 779 358 A (UNILEVER) 18 June 1997 (1997-06-18) cited in the application claims ---	1-17
A	WO 95 02008 A (DSM NV) 19 January 1995 (1995-01-19) claims ---	1 -/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 October 2003

Date of mailing of the international search report

20/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Serbetoglou, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 01704

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 875 521 A (UNILEVER) 4 November 1998 (1998-11-04) cited in the application claims; examples ---	1-17
A	WO 97 14404 A (UNILEVER) 24 April 1997 (1997-04-24) claims ---	1-17
A	EP 0 684 044 A (DSM NV) 29 November 1995 (1995-11-29) claims ---	1
A	EP 1 148 118 A (CLARIANT GMBH) 24 October 2001 (2001-10-24) claims ---	1-17
A	MALMSTROM E ET AL: "HYPERBRANCHED POLYMERS: A REVIEW" JOURNAL OF MACROMOLECULAR SCIENCE-REVIEWS IN MACROMOLECULAR CHEMISTRY, MARCEL DEKKER JOURNALS. NEW YORK, US, vol. C37, no. 3, 1997, pages 555-579, XP001015180 ISSN: 0736-6574 the whole document ---	1-10
A	YAN D ET AL: "MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF HYPERBRANCHED POLYMERS GENERATED FROM POLYCONDENSATION OF AB ₂ TYPE MONOMERS IN THE PRESENCE OF MULTIFICATION CORE MOIETIES" MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, vol. 32, no. 3, 9 February 1999 (1999-02-09), pages 819-824, XP000800710 ISSN: 0024-9297 the whole document ---	1-10
A	IHRE H ET AL: "DOUBLE-STAGE CONVERGENT APPROACH FOR THE SYNTHESIS OF FUNCTIONALIZED DENDRITIC ALIPHATIC POLYESTERS BASED ON 2,2-BIS(HYDROXYMETHYL)PROPIONIC ACID" MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, vol. 31, 1998, pages 4061-4068, XP009004125 ISSN: 0024-9297 the whole document ---	1-10
		-/-

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 01704

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>TROLLSAS M ET AL: "HIGHLY FUNCTIONAL BRANCHED AND DENDRI-GRAFT ALIPHATIC POLYESTERS THROUGH RING OPENING POLYMERIZATION" MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, vol. 31, no. 9, 5 May 1998 (1998-05-05), pages 2756-2763, XP000750329 ISSN: 0024-9297 the whole document</p> <p>-----</p>	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01704

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0111956	A 22-02-2001	FR AU WO	2797563 A1 7014000 A 0111956 A1	23-02-2001 13-03-2001 22-02-2001
FR 2793252	A 10-11-2000	FR AU BR CA CN CZ EP WO HU JP PL SK TR	2793252 A1 4414000 A 0011196 A 2373024 A1 1354767 T 20013958 A3 1183301 A1 0068298 A1 0201073 A2 2002544307 T 351817 A1 16002001 A3 200200166 T2	10-11-2000 21-11-2000 19-02-2002 16-11-2000 19-06-2002 17-04-2002 06-03-2002 16-11-2000 29-07-2002 24-12-2002 16-06-2003 09-05-2002 22-04-2002
EP 0779358	A 18-06-1997	BR CA EP US ZA	9605855 A 2189621 A1 0779358 A2 5872093 A 9609818 A	25-08-1998 17-06-1997 18-06-1997 16-02-1999 22-05-1998
WO 9502008	A 19-01-1995	BE AT AU BR CN CZ DE DE DK EP ES FI HU JP WO NO NZ PL RU SK US	1007260 A3 158003 T 7391494 A 9407013 A 1129455 A ,B 9600038 A3 69405570 D1 69405570 T2 707611 T3 0707611 A1 2107854 T3 960080 A 72476 A2 8512345 T 9502008 A1 960006 A 269602 A 312435 A1 2134275 C1 1696 A3 5530092 A	02-05-1995 15-09-1997 06-02-1995 13-08-1996 21-08-1996 17-04-1996 16-10-1997 02-04-1998 27-04-1998 24-04-1996 01-12-1997 08-01-1996 29-04-1996 24-12-1996 19-01-1995 06-03-1996 28-10-1996 29-04-1996 10-08-1999 05-03-1997 25-06-1996
EP 0875521	A 04-11-1998	EP	0875521 A1	04-11-1998
WO 9714404	A 24-04-1997	US AU AU BR CA DE DE WO EP ES	5658574 A 698631 B2 7216896 A 9611098 A 2212038 A1 69618973 D1 69618973 T2 9714404 A1 0854704 A1 2170872 T3	19-08-1997 05-11-1998 07-05-1997 13-07-1999 24-04-1997 14-03-2002 25-07-2002 24-04-1997 29-07-1998 16-08-2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 01704

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9714404	A	ZA	9608476 A	08-04-1998
EP 0684044	A	29-11-1995	NL 9400880 A	02-01-1996
			NL 9401886 A	02-01-1996
			AU 2034395 A	07-12-1995
			BR 9502555 A	30-04-1996
			CA 2150204 A1	28-11-1995
			CN 1117875 A	06-03-1996
			CZ 9501372 A3	13-12-1995
			EP 0684044 A2	29-11-1995
			FI 952573 A	28-11-1995
			HU 71258 A2	28-11-1995
			JP 7330631 A	19-12-1995
			NO 952077 A	28-11-1995
			NZ 272208 A	26-07-1996
			PL 308785 A1	11-12-1995
			SK 70395 A3	08-05-1996
			US 5788989 A	04-08-1998
EP 1148118	A	24-10-2001	DE 10019877 A1	25-10-2001
			EP 1148118 A1	24-10-2001
			JP 2001354995 A	25-12-2001
			US 2002091071 A1	11-07-2002
			US 2002028753 A1	07-03-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR/01704

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C11D3/37 C08G83/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C11D D06L D06M C08G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 01 11956 A (RHODIANYL) 22 février 2001 (2001-02-22) page 4 -page 7; revendications ---	1-17
A	FR 2 793 252 A (RHODIANYL) 10 novembre 2000 (2000-11-10) page 2 -page 9; revendications 1-17 ---	1-17
A	EP 0 779 358 A (UNILEVER) 18 juin 1997 (1997-06-18) cité dans la demande revendications ---	1-17
A	WO 95 02008 A (DSM NV) 19 janvier 1995 (1995-01-19) revendications ---	1 -/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

Z document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10 octobre 2003

20/10/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Serbetsoglou, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR/01704

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 875 521 A (UNILEVER) 4 novembre 1998 (1998-11-04) cité dans la demande revendications; exemples ---	1-17
A	WO 97 14404 A (UNILEVER) 24 avril 1997 (1997-04-24) revendications ---	1-17
A	EP 0 684 044 A (DSM NV) 29 novembre 1995 (1995-11-29) revendications ---	1
A	EP 1 148 118 A (CLARIANT GMBH) 24 octobre 2001 (2001-10-24) revendications ---	1-17
A	MALMSTROM E ET AL: "HYPERBRANCHED POLYMERS: A REVIEW" JOURNAL OF MACROMOLECULAR SCIENCE-REVIEWS IN MACROMOLECULAR CHEMISTRY, MARCEL DEKKER JOURNALS. NEW YORK, US, vol. C37, no. 3, 1997, pages 555-579, XP001015180 ISSN: 0736-6574 le document en entier ---	1-10
A	YAN D ET AL: "MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF HYPERBRANCHED POLYMERS GENERATED FROM POLYCONDENSATION OF AB ₂ TYPE MONOMERS IN THE PRESENCE OF MULTIFICATION CORE MOIETIES" MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, vol. 32, no. 3, 9 février 1999 (1999-02-09), pages 819-824, XP000800710 ISSN: 0024-9297 le document en entier ---	1-10
A	IHRE H ET AL: "DOUBLE-STAGE CONVERGENT APPROACH FOR THE SYNTHESIS OF FUNCTIONALIZED DENDRITIC ALIPHATIC POLYESTERS BASED ON 2,2-BIS(HYDROXYMETHYL)PROPIONIC ACID" MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, vol. 31, 1998, pages 4061-4068, XP009004125 ISSN: 0024-9297 le document en entier ---	1-10
		-/-

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR/01704

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	TROLLSAS M ET AL: "HIGHLY FUNCTIONAL BRANCHED AND DENDRI-GRAFT ALIPHATIC POLYESTERS THROUGH RING OPENING POLYMERIZATION" MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, vol. 31, no. 9, 5 mai 1998 (1998-05-05), pages 2756-2763, XP000750329 ISSN: 0024-9297 Le document en entier -----	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR/01704

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 0111956	A	22-02-2001	FR AU WO	2797563 A1 7014000 A 0111956 A1	23-02-2001 13-03-2001 22-02-2001
FR 2793252	A	10-11-2000	FR AU BR CA CN CZ EP WO HU JP PL SK TR	2793252 A1 4414000 A 0011196 A 2373024 A1 1354767 T 20013958 A3 1183301 A1 0068298 A1 0201073 A2 2002544307 T 351817 A1 16002001 A3 200200166 T2	10-11-2000 21-11-2000 19-02-2002 16-11-2000 19-06-2002 17-04-2002 06-03-2002 16-11-2000 29-07-2002 24-12-2002 16-06-2003 09-05-2002 22-04-2002
EP 0779358	A	18-06-1997	BR CA EP US ZA	9605855 A 2189621 A1 0779358 A2 5872093 A 9609818 A	25-08-1998 17-06-1997 18-06-1997 16-02-1999 22-05-1998
WO 9502008	A	19-01-1995	BE AT AU BR CN CZ DE DE DK EP ES FI HU JP WO NO NZ PL RU SK US	1007260 A3 158003 T 7391494 A 9407013 A 1129455 A ,B 9600038 A3 69405570 D1 69405570 T2 707611 T3 0707611 A1 2107854 T3 960080 A 72476 A2 8512345 T 9502008 A1 960006 A 269602 A 312435 A1 2134275 C1 1696 A3 5530092 A	02-05-1995 15-09-1997 06-02-1995 13-08-1996 21-08-1996 17-04-1996 16-10-1997 02-04-1998 27-04-1998 24-04-1996 01-12-1997 08-01-1996 29-04-1996 24-12-1996 19-01-1995 06-03-1996 28-10-1996 29-04-1996 10-08-1999 05-03-1997 25-06-1996
EP 0875521	A	04-11-1998	EP	0875521 A1	04-11-1998
WO 9714404	A	24-04-1997	US AU AU BR CA DE DE WO EP ES	5658574 A 698631 B2 7216896 A 9611098 A 2212038 A1 69618973 D1 69618973 T2 9714404 A1 0854704 A1 2170872 T3	19-08-1997 05-11-1998 07-05-1997 13-07-1999 24-04-1997 14-03-2002 25-07-2002 24-04-1997 29-07-1998 16-08-2002

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR/01704

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9714404	A	ZA 9608476 A	08-04-1998
EP 0684044	A 29-11-1995	NL 9400880 A NL 9401886 A AU 2034395 A BR 9502555 A CA 2150204 A1 CN 1117875 A CZ 9501372 A3 EP 0684044 A2 FI 952573 A HU 71258 A2 JP 7330631 A NO 952077 A NZ 272208 A PL 308785 A1 SK 70395 A3 US 5788989 A	02-01-1996 02-01-1996 07-12-1995 30-04-1996 28-11-1995 06-03-1996 13-12-1995 29-11-1995 28-11-1995 28-11-1995 19-12-1995 28-11-1995 26-07-1996 11-12-1995 08-05-1996 04-08-1998
EP 1148118	A 24-10-2001	DE 10019877 A1 EP 1148118 A1 JP 2001354995 A US 2002091071 A1 US 2002028753 A1	25-10-2001 24-10-2001 25-12-2001 11-07-2002 07-03-2002

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.